

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-202632

(43)Date of publication of application : 23.07.1992

(51)Int.Cl.

C21D 9/56

C21D 9/46

C21D 11/00

C22C 38/02

C23C 2/02

C23C 2/06

C23C 8/14

(21)Application number : 02-329548

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 30.11.1990

(72)Inventor : KIMURA YOSHITAKA  
KOMATSU NOBUKATSU  
AIBA MASAJI  
TODA YUJI

## (54) PRODUCTION OF HOT-DIP GALVANIZED SHEET OF HIGH TENSILE STRENGTH STEEL WITH HIGH SI CONTENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hot-dip galvanized sheet of high tensile strength steel with high Si content stabilized in grade, excellent in uniform external appearance, and having superior adhesive strength of plating without causing uncoating by performing an operation so that specific conditions are satisfied at the time of annealing a sheet of high tensile strength steel having high Si content.

CONSTITUTION: At the time of annealing a high tensile strength steel sheet having  $\geq 0.3\%$  Si concentration in steel, the thickness of an iron oxide film formed in an oxidation zone in an annealing furnace is measured by means of an oxide film thickness gage and also iron oxide film reducing capacity in a reducing zone is computed by using heat cycle, line speed, hydrogen concentration in a reducing zone, and combustion air ratio in an oxidation zone, and annealing conditions are controlled so that inequalities I, II are satisfied. In the above inequalities, (a) means allowance of oxide film and

(b) is a constant determined by Si content in steel. Subsequently, the steel sheet is passed through a molten zinc bath. Further, it is desirable that heating in the oxidation zone is exerted by using a burner throwing a flame perpendicularly to the steel sheet.

鉄酸化物膜厚  $\leq a$  (A) 還元能力 (A) 鉄酸化物  
還元)  $\leq b \cdot k$  (還元能力) (A)

鉄酸化物膜厚  $\leq 1000 \text{ \AA}$

II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2513532号

(45) 発行日 平成 8 年 (1996) 7 月 3 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 4 月 30 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 1 D 9/56	1 0 1		C 2 1 D 9/56	1 0 1 A
9/46			9/46	W
C 2 2 C 38/02			C 2 2 C 38/02	
C 2 3 C 2/02			C 2 3 C 2/02	
8/14			8/14	

請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平2-329548	(73) 特許権者	999999999 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号
(22) 出願日	平成 2 年 (1990) 11 月 30 日	(72) 発明者	木村 義孝 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株 式会社君津製鐵所内
(65) 公開番号	特開平4-202632	(72) 発明者	小松 延勝 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株 式会社君津製鐵所内
(43) 公開日	平成 4 年 (1992) 7 月 23 日	(72) 発明者	相場 雅次 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株 式会社君津製鐵所内
		(74) 代理人	弁理士 椎名 強 (外 1 名)
		審査官	三宅 正之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高 S i 含有鋼の高張力溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鋼中 Si 濃度 0.3% 以上の高張力溶融亜鉛め  
っき鋼板の製造方法において、焼鈍炉の酸化帯での生成  
した鉄酸化膜厚、および、還元帯での鉄酸化膜還元能力  
をヒートサイクル、ラインスピード、還元帯水素濃度、  
酸化帯燃焼空気比を用いて計算し、  
鉄酸化膜厚 + a (Å) ≤ 還元能力 (Å) ≤ 鉄酸化膜厚 +  
b × (鉄酸化膜厚)<sup>2</sup> (Å) … (1)  
鉄酸化膜厚 ≤ 1000 Å … (2)

a: 鉄酸化膜余裕代

b: 鋼中 Si 量により決まる定数

なる (1) 式及び (2) 式を満足するように焼鈍条件を  
制御することを特徴とする高 Si 含有鋼の高張力溶融亜鉛  
めっき鋼板の製造方法。

【請求項 2】 酸化帯の加熱を、鋼板に対して垂直に火炎

2

を噴出するバーナーを用いて行うことを特徴とする請求  
項第 1 項記載の高 Si 含有鋼の高張力溶融亜鉛めっき鋼板  
の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、高 Si 含有鋼の高張力溶融亜鉛めっき鋼板の  
製造方法に関するもので、特に、鋼中 Si 濃度が 0.3% 以  
上の高 Si 含有鋼板に対して亜鉛めっき外観の均一性、密  
着性等を確保するための焼鈍条件を制御する方法にある。

(従来の技術)

従来、建材等での構造用部材としての多様される裸鋼  
材の高寿命化或いは意匠向上にあたっては一定の成形加  
工後に、めっきや塗装と言った何らかの後処理が、需要  
家ではなされていたが工程省略による使用鋼材の低コスト

化から供給鋼材の表面処理化が強く要求される状況にある。このなかで、最近では、特に、高張力鋼板の表面処理化要求が高まりつつある。この高張力鋼板の防錆力向上を主目的とした表面処理方法としては、生産性の点から容易に厚めっき化が可能なゼンジマー式溶融亜鉛めっき法がある。

このゼンジマー式溶融亜鉛めっき法を用いて、酸素を含む酸化炉中の鋼板表面の圧印油を除去し、適度な酸化膜を形成せしめた後、水素を含む雰囲気中で、還元焼鈍後、炉内で板温を調節し、めっきする方法が、既に特開昭55-122865号公報で知られている。すなわち、酸素を含まない無酸化炉方式では、鋼表面の油を除去することができるが、酸化性雰囲気が弱いため、酸化され易いSi, Mn, Alが表面に拡散酸化されるため、これらの酸化物が鋼表面を形成する。しかも、これらの酸化物は、還元炉では、還元されず、めっきの濡れ不良、めっき密着不良の原因となる。そのため鋼板の表面に酸化膜の厚み400~10000Åになるように酸化した後、水素を含む雰囲気中で焼鈍し、溶融めっきするというものである。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、従来技術は上記のように無酸化炉の空気比を高くして加熱し、Fe酸化膜を生成した後、還元加熱すると、良好なめっき性が得られるという知見のみであって、実際の操業ラインにおけるラインスピード、炉温、ビートサイクル等が常に変化する連続ラインにおいては、一定の高空気比においても、めっき性は安定せず、実用化には問題点があった。そこで、本発明は、高生産性のラインにあって、従来法とは異なる方法により、不めっきを伴うことなく、安定した品位で均一外観の優れためっき密着性の良好な高Si含有高張力溶融亜鉛めっき鋼板を得る方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上述した問題点を解決し、その目的を達成するために、本発明の要旨とするところは、鋼中Si濃度0.3%以上の高張力溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、焼鈍炉の酸化帯で生成した鉄酸化膜厚、および、還元帯での鉄酸化膜還元能力をビートサイクル、ラインスピード、還元帯水素濃度、酸化帯燃焼空気比を用いて計算し、

$$\text{鉄酸化膜厚} + a \text{ (Å)} \leq \text{還元能力 (Å)} \leq \text{鉄酸化膜厚} + b \times (\text{鉄酸化膜厚})^2 \text{ (Å)} \quad \dots (1)$$

$$\text{鉄酸化膜厚} \leq 1000 \text{ Å} \quad \dots (2)$$

a: 鉄酸化膜余裕代

b: 鋼中Si量により決まる定数

$$\text{Si濃化量} = A \cdot C_{\text{Si}} / O_x \cdot \sqrt{t - t_1} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、Si濃化量: [mg/m<sup>2</sup>]  
A : 定数 [mg/m<sup>2</sup> · Å · sec<sup>-1/2</sup>]

C<sub>Si</sub> : 鋼中Si濃度 [%]  
O<sub>x</sub> : 鉄酸化膜厚 [Å]

\* なる(1)式及び(2)式を満足するように焼鈍条件を制御することを特徴とする高Si含有鋼の高張力溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法にある。

以下本発明について詳細に説明する。本発明において、鋼中にSi濃度が0.3%以上の高Si含有鋼の場合には、一般には難めっき材と呼ばれ、鋼中のSi, Mn, Al, Pなどが、鋼板表面の加熱によって、酸化物として鋼板表層に拡散されるため、これら酸化物が濃化し、鋼表面を形成する。そのため、これらの酸化物は、還元炉中でも還元されず、めっきの濡れ性を阻害し、めっき密着性を悪くする。従ってこれら難めっき材を対象とした鋼材への溶融亜鉛めっきを高生産性のラインにおいて、不めっきのない、しかも均一外観の優れためっきを可能としたことにある。そのための焼鈍条件として、第1は鉄酸化膜厚 + a ≤ 還元能力 (Å) であること。すなわち、この条件はめっき浴に浸漬する際に、めっき性を阻害するFe酸化膜が残存していないことを示すものである。ここで、鉄酸化膜厚は、酸化帯出側での鉄酸化膜厚であり、定数aは、鋼板の幅方向でのFe酸化膜のばらつきの余裕代

で、通常は100Å程度の値を入れる必要がある。また還元能力とは、鉄酸化膜厚が十分に多いときに還元帯全体で還元する能力を示し、通常は1000Å程度である。従って鉄酸化膜厚 + a が還元能力より少なければ、めっき前には、鉄酸化膜はないので良好なめっき密着性が得られる。更に還元能力 (Å) ≤ 酸化膜厚 + b × (鉄酸化膜厚)<sup>2</sup> (Å) なる条件は、めっき浴に浸漬する際に、めっきを阻害するSi酸化膜が表面濃化していないことを示すものである。定数bは、鋼中Si濃度、鋼板温度、ラインスピードに依存する定数である。従って鋼中Siの表面濃化が起こらないことがめっき密着性不良、不めっきの発生を防止する理由であり、そのための前提条件及び濃化現象について、第1に表層300ÅまでのSi濃化量を1.5mg/m<sup>2</sup>以下に抑えれば、良好なめっき性が得られること。

第2にSiの表面濃化は鉄酸化膜がなくなった時点から開始すること。第3はSiの表面濃化は、鉄酸化膜が還元された後の純鉄層を、Si原子が拡散する過程で律速となえり、時間の平方根に比例して、表面Si量は増加するものである。これらの現象を発明者らは種々の実験の結果見出し、次の関係を式で示すことができる。すなわち、Si

$$\text{Siの表面濃化量} = A \cdot C_{\text{Si}} / O_x \cdot \sqrt{t - t_1} \dots \dots \dots$$

... (1)

5

6

$t$  : 還元帯滞在時間 [sec]

$t_1$  : 還元帯に入ってから鉄酸化膜厚が還元されるまでの時間 [sec]

このSi濃化量が $1.5\text{mg}/\text{m}^2$ を超えると、表面全体が $\text{SiO}_x$ 皮\*

$$A \cdot C_{\text{Si}} / O_x \cdot \sqrt{t - t_1} \leq 1.5 \text{ mg} / \text{m}^2 \dots$$

… (3)

両辺を2乗して

$$A^2 \cdot (C_{\text{Si}} / O_x)^2 \cdot (t - t_1) \leq 2.25 \dots (4)$$

ここで還元速度を $V_r$  [ $\text{\AA}/\text{sec}$ ]、還元能力を $R$  [ $\text{\AA}$ ] とすると、還元能力は $t$  [sec] 間での還元量であるから、

$$R = V_r \cdot t \dots (5)$$

また、 $t_1$  [sec] 間で $O_x$  [ $\text{\AA}$ ] の酸化膜を還元するから、

$$O_x = V_r \cdot t_1 \dots (6)$$

これより、

$$t = R / V_r, t_1 = O_x / V_r \dots (7)$$

この2式を(4)式に代入して

$$A^2 \cdot (C_{\text{Si}} / O_x)^2 \cdot 1 / V_r \cdot (R - O_x) \leq 2.25 \dots (8)$$

これを整理して、

$R \leq O_x + 2.25 \cdot V_r / A \cdot 1 / C_{\text{Si}}^2 \cdot O_x^2$  定数 $A$ と還元速度 $V_r$ は実験的に求められ、還元帯での鋼板の平均温度である $600^\circ\text{C}$ では、

$$A = 127 [\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{\AA} \cdot \text{sec}^{-1/2}]$$

$$V_r = 11.6 [\text{\AA}/\text{sec}]$$

よって、条件は

$$R \leq O_x + 1.6 \times 10^{-3} / C_{\text{Si}}^2 \cdot O_x^2$$

従って、Siの表面濃化によるめっき密着性不良を防止する条件は、

還元能力 $\leq$ 鉄酸化膜厚 $+1.6 \times 10^{-3} / C_{\text{Si}}^2 \cdot (\text{鉄酸化膜厚})^2$ すなわち、定数 $b$ は、 $1.6 \times 10^{-3} / C_{\text{Si}}^2$ で表すことができる。

次に、過剰酸化によるめっき密着性不良を防止する条件としては、酸化帯での生成した鉄酸化膜が $1000\text{\AA}$ を超えると、この鉄酸化膜が還元されたとき、非常に多孔質で活性な表面性状となり、亜鉛浴中でのFe-Zn界面の脆い合金層が形成され、めっき密着性不良となる。従って、これを防止するための条件として、鉄酸化膜厚 $\leq 1000\text{\AA}$ が必要である。以上のことを模式的に説明したものが第1図に示す模式図である。すなわち、第1図は酸化、還元バランスを時間の変化として表したもので、鉄酸化膜厚は酸化帯において増加し、その後還元帯で、酸化膜で還元され、 $t_1$ 後にFeO還元は完了し、引続きSi濃化が開始され、 $t - t_1$ 時間内で、Siの濃化が進むと共に、還元能力の許容範囲まで還元が行われる状態を示している。また第2図は酸化、還元バランスの軌跡を模式的に示したもので、酸化・還元過程①は亜鉛浴中に入る際、未だ酸化膜が残っているため、めっき密着性は不良状態を示す。次に酸化・還元過程②は鉄酸化膜が残存する限界を

\* 膜で被われるので、良好なめっき密着性を得るための条件は、

$$\text{Si濃化量} \leq 1.5 \text{ mg} / \text{m}^2 \dots (2)$$

示す。さらに酸化・還元過程③は本発明に係るもので、適正操業範囲に属する。また④はSiの表面濃化の限界点を示し、Si原子が純鉄層(酸化膜が還元された後の鉄の層)の表層まで到達していない状態であり、⑤は亜鉛浴に入る際、 $\text{SiO}_x$ 皮膜が表面にあり、鋼板と浴との反応を阻害するため、めっき密着性は不良の結果を生ずる。従って①、④、⑤は従来における酸化・還元過程を経るものであり、本発明は②及び③に該当するも、②は本発明の限界点に当たるまた第3図は還元能力と鉄酸化膜厚とに關係を示す図であって、Si濃度1.0%のときの本発明の操業範囲を定めている。A線は鉄酸化膜残留限界曲線を示し、下部に当たる鉄酸化膜残留領域では、めっき密着性は不良となる。また、B曲線はSi濃化限界線であって、該B曲線上部はSiの表面濃化によるめっき密着性不良を起こす領域に該当する。従って、鉄酸化膜残留限界曲線Aの上部で、かつSi濃化限界線Bの下部に当たるS部の範囲内に保持できるように、調節する必要がある。更に鉄酸化膜はC垂直線以下、すなわち $1000\text{\AA}$ 以下を必要とする。これを超えるとFe-Zn反応が過剰に起こり、Fe-Zn界面に脆い合金層が形成し、(過剰合金層成長領域D)めっき密着性不良になる。

次に計算例を示す。ヒートサイクルとして酸化帯入口の鋼板温度を $30^\circ\text{C}$ 、酸化帯出口、かつ還元帯入口の鋼板温度を $600^\circ\text{C}$ 、還元帯ではこの鋼板温度を保ち、冷却帯で $470^\circ\text{C}$ まで冷却するものを考える。ラインスピードは $40 (\text{m}/\text{分})$ とする。また、還元帯水素濃度を8%、酸化帯燃焼空気比を0.97とする。酸化帯の長さを $40 (\text{m})$ 、還元帯の長さを $80 (\text{m})$ とすると、還元帯在留時間は $60 (\text{sec})$ 、還元帯残留時間は $120 (\text{sec})$ となる。この場合、生成した鉄酸化膜厚は以下のように表わされる。

$$O_x = \Delta \int_{t_0}^{t_1} V_{ox} dt$$

$$V_{ox} = f(m) \exp(-E_{ox}/RT)$$

$f(m)$  : 空気比の関数 [ $\text{\AA}/\text{sec}$ ] 実験より導出

$E_{ox}$  : 活性化エネルギー [ $\text{cal}/\text{mol}$ ] 実験より導出

$R$  : ガス定数 [ $\text{cal}/\text{molK}$ ]

$T$  : 鋼板温度 [ $\text{K}$ ]

また、鉄酸化膜還元能力は以下のように表わされる。

$$R = \Delta \int_{t_1}^{t_2} V_r dt$$

$$V_r = C \cdot P_{H_2} \cdot \exp(-E_r/RT)$$

$C$  : 定数 [ $\text{\AA}/\text{sec}$ ] 実験より導出

$P_{H_2}$  : 還元帯水素濃度 [%]

$E_r$  : 活性化エネルギー [ $\text{cal}/\text{mol}$ ] 実験より導出

R:ガス定数 [cal/molK]

T:鋼板温度 [K]

これを時間の経過にしたがって温度を変化させながら数値積分すると、

$OX=850\text{Å}$

$R=1500\text{Å}$

という結果を得る。

(実施例)

C:0.11% Si:1.0% Mn:1.50% Al:0.02% 残Feから成る鋼成分を有する高張力60K残留rハイテンを、鋼板に対して垂直に火炎を噴射するバーナーを用いて600℃まで加熱をする。この時空気比は0.90~1.10に変えることによって加熱能力を損なわず、最適表面特性を得る。すなわち、酸化膜厚計を用いて、生成酸化膜を測定し、この酸化膜厚は第3図(還元能力と鉄酸化膜厚との関係を示す図)に示すS部の範囲内に保持出来るように、調節した。その後溶融亜鉛浴中を通過さ、エアークイピングでめっき量を80/80g/m<sup>2</sup>とし、得た溶融めっき鋼板のめっき密着性を調べた。なお、めっき密着性のボールインパクト試験で評価した。

その結果は第2表に示すように、Si濃化限界線を越すもの、及び鉄酸化膜残留領域でのものと比較すると、第1表に示すような評価によれば一部剥離ないし剥離が多く見られた。これに対し本発明によれば、全く亀裂、剥離が見られない優れた制御が可能とされた。

第 1 表

評価	めっき状態
1	剥離多し
2	一部剥離
3	亀裂あり
4	亀裂,剥離ともになし

第 2 表

No	酸化帯での生成鉄酸化膜厚 Å	還元能力 Å	めっき密着性 評点	表面外観	本発明, 比較例
1	500Å	600Å	4	不めっきなし, 外観良好	本発明
2	700Å	1000Å	4	不めっきなし, 外観良好	本発明

No	酸化帯での生成鉄酸化膜厚 Å	還元能力 Å	めっき密着性 評点	表面外観	本発明, 比較例
3	800Å	1500Å	4	不めっきなし, 外観良好	本発明
4	1000Å	1500Å	4	不めっきなし, 外観良好	本発明
5	800Å	2000Å	3	局部的に不めっき部分あり	比較例
6	500Å	1500Å	2	不めっき部分あり	比較例
7	1200Å	—	1	全面にわたって不めっきあり	比較例

(発明の効果)

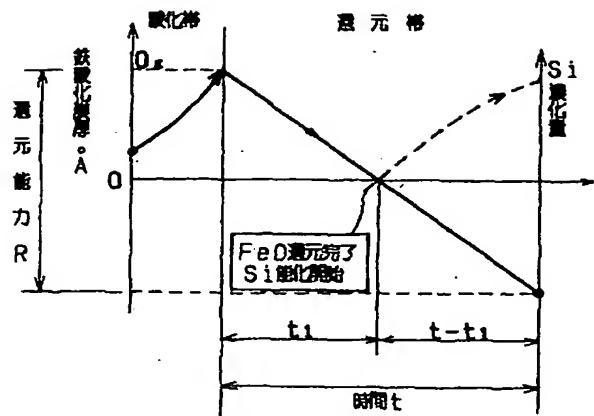
以上述べたように、本発明による鉄酸化膜厚を1000Å以下にし、かつ鉄酸化膜厚と還元能力との関係を満たす条件にて操業範囲を定めることにより、高Si含有高張力鋼板であっても、溶融亜鉛めっき条件をいたずらに変更することなく、普通鋼と同様の亜鉛めっきの外観の均一性及び密着性等溶融亜鉛めっき鋼板として具備すべき性能を効率的に得られる実用上極めて有利な効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

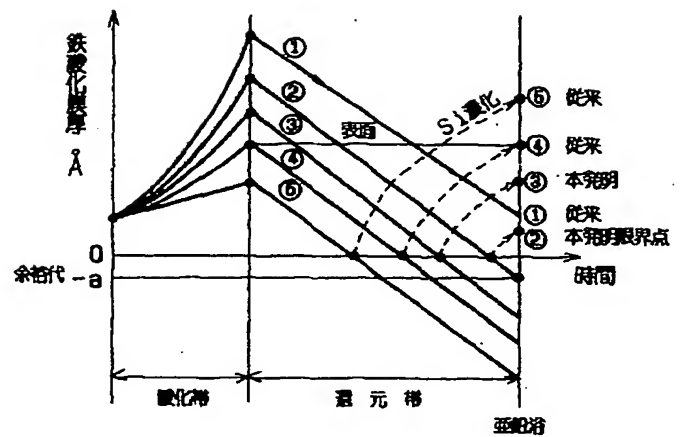
第1図は酸化、還元バランスを時間の変化として表した模式図。第2図は酸化、還元バランスの軌跡を模式的に示した図。第3図は還元能力と酸化帯での生成鉄酸化膜厚との関係を示す図である。

A……鉄酸化膜残留限界線、B……Si濃化限界曲線、C……鉄酸化膜厚1000Å垂直線、D……過剰合金層成長領域、S……本発明領域、a……余裕代

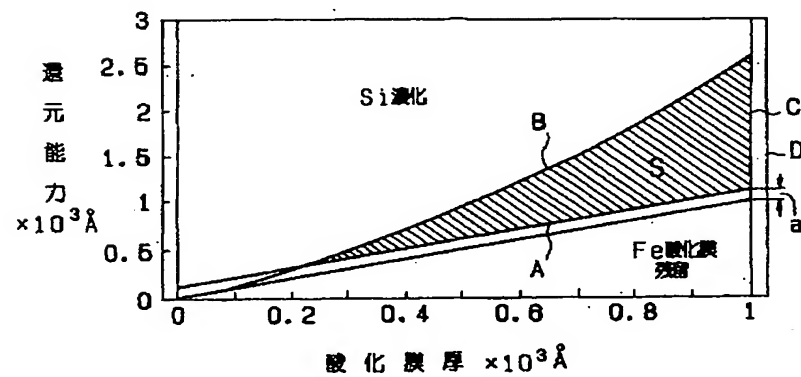
【第1図】



【第2図】



【第3図】



フロントページの続き

(72)発明者 遠田 祐治  
千葉県君津市君津1番地・新日本製鐵株  
式会社君津製鐵所内

(56)参考文献 特開 昭55-131167 (J P, A)